

SYNTHESIS OF 4-(4-METHOXY-PHENYL)-3-BUTENE-2-ON AND THE ACTIVITY TEST AS A FRUIT FLIES ATTRACTANT

Sintesis 4-(4-Metoksi-Fenil)-3-Buten-2-On dan Uji Aktivitasnya sebagai Atraktan Lalat Buah

Deni Pranowo^{1*}, Edhi Martono², Suputa², Muchalal¹,
Tutik D. Wahyuningsih¹ and M. Yusuf Afandi¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences University of Gadjah Mada,
Sekip Utara Yogyakarta 55185

²Department of Entomology and Phytopathology, Faculty of Agriculture University of Gadjah Mada,
Sekip Utara Yogyakarta 55185

Received 24 December 2007; Accepted 24 March 2008

ABSTRACT

4-(4-methoxyphenyl)-3-buten-2-on has been synthesized from *p*-anisaldehyde and acetone via aldol condensation. The reaction was performed at room temperature under basic condition for 12 hours to give brown solid of product (m.p 64-65°C) in 66.19 % yield. *p*-anisaldehyde itself was produced from oxidation of anetol major component of anise oil by the use of potassium permanganate as a oxidator. The structure of the products was analyzed by FTIR, ¹H NMR and GC-MS. Activity test of 4-(4-methoxyphenyl)-3-buten-2-on as an attractant was carried out in Sleman with methyl eugenol as a reference. The result showed that 4-(4-methoxyphenyl)-3-buten-2-on was inactive compound as a fruit flies attractant and some of fruit flies, i.e. *Bactrocera papayae*, *B. carambolae*, *B. umbrosa* and *B. abdolonquinqua* was found on the test area.

Keywords: 4-(4-metoxi-phenyl)-3-butene-2-on, *Bactrocera* spp., attractant.

PENDAHULUAN

Hama lalat buah (*Bactrocera* spp.) merupakan hama utama tanaman buah dan hortikultura. Kerugian kuantitatif yang ditimbulkan oleh serangan hama ini adalah berkurangnya produksi buah sebagai akibat rontoknya buah karena terserang hama sewaktu masih muda atau buah rusak bahkan busuk, yang berakibat tidak layak konsumsi. Kerugian kualitatif yaitu turunnya kualitas buah karena cacat, berupa bercak, busuk, berlubang, dan berbelatung sehingga tidak layak konsumsi [1]. Hal ini menyebabkan buah atau hasil pertanian di Indonesia tidak dapat diekspor. Salah satu syarat buah dapat diekspor ke luar negeri adalah terbebas dari serangan hama lalat buah, sehingga pada umumnya dilakukan tindakan karantina yang dapat menjamin 100 persen buah yang diekspor terbebas dari lalat buah. Cara yang dilakukan oleh karantina adalah fumigasi, penyimpanan pada suhu rendah, suhu tinggi, atau dengan radiasi radioaktif.

Bactrocera spp. kurang lebih terdiri dari 440 spesies yang tersebar di negara kawasan Asia Tenggara, Pasifik Selatan, dan Australia. Lalat buah yang telah teridentifikasi di Indonesia sebanyak 16 spesies. Alfari [2] menyebutkan bahwa lalat buah merupakan salah satu hama yang sering merusak komoditas pertanian Indonesia, untuk itu, saat ini Departemen Pertanian (Deptan) tengah melakukan berbagai upaya untuk lepas dari serangan hama tersebut. Pengendalian hama ini dilakukan dengan

penyemprotan menggunakan pestisida, namun berakibat terdapatnya residu pestisida pada buah yang bersifat racun bagi manusia. Cara lain adalah dengan menurunkan populasi lalat dengan melepas lalat jantan mandul (steril) dalam jumlah banyak, agar kemungkinan berhasilnya perkawinan dengan lalat subur (*fertile*) di alam dapat berkurang. Selain itu dapat pula dengan pemanfaatan musuh alami antara lain *Biosteres* sp., *Opius* sp., (*Braconidae*), semut (*Formicidae*), laba-laba (*Arachnida*), kumbang (*Staphylinidae*) atau cocopet (*Dermaptera*). Cara paling murah dan efektif adalah menggunakan perangkap yang diberi umpan atau atraktan. Beberapa lalat buah jantan spesies *Bactrocera* spp. tertarik pada atraktan metil eugenol (4-alil-1,2-dimetoksibenzena) atau *cue lure* (4-(4-asetoksifenil)-2-butanon) [3], lalat buah yang menyerang buah melon (*B. cucurbitae*) jantan tertarik pada 4-(4-hidroksifenil)-3-buten-2-on yaitu produk antara *cue lure* [4]. Lalat buah tertentu tertarik pada atraktan tertentu pula, yang merupakan senyawa penarik (atraktan) jantan atau paraferomon yang sesuai. Senyawa atraktan ini secara alami dihasilkan oleh tanaman. Diduga masih cukup banyak spesies lalat buah yang belum diketahui senyawa atraktan atau paraferomonnya.

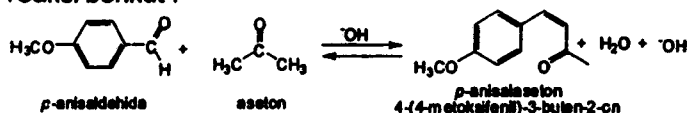
Pada penelitian ini dilakukan sintesis senyawa yang memiliki struktur mirip dengan *cue lure* dan menguji aktivitas atraktannya. Anetol hasil isolasi minyak adas digunakan sebagai bahan dasar untuk sintesis senyawa *p*-anisaldehida (4-metoksi-

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-274-545188
Email address : denipranowo@ugm.ac.id

benzaldehida) melalui reaksi oksidasi dengan KMnO_4 [5]. Reaksi kondensasi *p*-anisaldehida dengan aseton menghasilkan 4-(4-metoksifenil)-3-buten-2-on yang strukturnya mirip dengan struktur turunan *cue lure* [4-(4-hidroksifenil)-3-buten-2-on]] yang memiliki aktivitas sebagai atraktan terhadap lalat jantan *B. cucurbitae* [4].

Bila aldehida diberikan suasana basa misalnya dengan NaOH dalam air maka akan terbentuk ion enolat yang dapat bereaksi dengan gugus karbonil dari molekul aldehida yang lain. Hasilnya adalah adisi suatu molekul aldehida ke dalam molekul aldehida lain. Ion enolat bereaksi dengan suatu molekul aldehida lain dengan cara mengadisi pada karbon karbonil untuk membentuk suatu ion alkoksida, yang kemudian menarik sebuah proton dari molekul air untuk menghasilkan suatu aldol [6].

Pada awal reaksi kondensasi aldol suatu aldehida atau keton harus memiliki H_α terhadap atom C karbonil sehingga aldehida atau ion tersebut dapat membentuk ion enolat pada kondisi basa. Suatu aldehida yang tidak memiliki hidrogen α tidak dapat membentuk ion enolat dengan demikian tidak dapat berdimerisasi dalam suatu kondensasi aldol. Namun jika aldehid ini dicampur dengan aldehida yang memiliki H_α maka kondensasi dapat terjadi yang disebut sebagai kondensasi aldol silang. Suatu kondensasi aldol silang sangat berguna bila hanya satu senyawa karbonil yang memiliki hidrogen α , bila tidak maka akan diperoleh hasil berupa campuran. Metil keton dapat digunakan dengan sangat baik untuk kondensasi aldol silang dengan aldehida yang tidak mengandung hidrogen α , seperti tampak pada reaksi berikut :



METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang akan digunakan pada penelitian ini adalah alat gelas laboratorium, pengaduk magnetik, corong Buchner, evaporator Buchii, penentu titik lebur (Electrothermal 9100), GC-MS (Shimadzu-QP 5000), FTIR (Shimadzu FTIR-8201PC) dan ^1H NMR (Jeol JNM-MY60). Bahan-bahan yang digunakan adalah minyak adas, potasium permanganat, asam sulfat pekat, asam asetat glasial, sodium disulfat, diklorometan, katalis transfer fasa (KTF) tween 80, dimetilsulfat, dan aseton yang memiliki kualitas analitik dari Merck. Alat untuk uji aktivitas adalah: perangkat Steiner, jarum preparat, gabus preparat, kotak spesimen voucher, mikroskop, dan kamera mikroskop.

Prosedur Penelitian

Sintesis *p*-anisaldehida dari anetol

Sintesis *p*-anisaldehida dari anetol dilakukan dengan memodifikasi prosedur yang dilakukan oleh Wahyuningsih [5]. Ke dalam labu leher tiga 250 mL dimasukkan 3,048 g (0,02 mol) anetol, 100 mL air, 2 mL asam asetat glasial, 15 mL asam sulfat 50 %, 0,1 g KTF (Tween 80) dan 100 mL diklorometana. Sambil diaduk ke dalam campuran ditambahkan 9,79 g (0,062 mol) kristal KMnO_4 sedikit demi sedikit, dengan suhu dijaga agar tidak melebihi 30°C dengan menambahkan es pada penangas air. Campuran diaduk selama 30 menit. pH larutan diuji dengan kertas pH, dan untuk lebih mengasamkan dilakukan penambahan asam sulfat 50 %. Selanjutnya labu didinginkan dan ditambahkan 3 g NaHSO_3 sedikit demi sedikit. Larutan selanjutnya diasamkan sampai pH 1-2. Selanjutnya larutan didekantir ke dalam corong pisah dan dua lapisan yang diperoleh dipisahkan. Lapisan air diekstrak dengan diklorometana dan lapisan organik dikumpulkan. Lapisan diklorometana dicuci dengan air hingga netral, sisa air dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous. Untuk memisahkan diklorometana dan produk oksidasi anetol dilakukan evaporasi dengan evaporator Buchii pada penangas air. Residu hasil evaporasi dianalisis dengan GC-MS, spektrometer ^1H NMR dan FTIR. Hasil yang diperoleh berupa larutan ke jernih kuning dengan volume 2,6 mL, berat 2,81 g. Rendemen hasil sebesar 89,00 %. Spektrum massa (EI) : m/z 136 (M^+), 135, 107, 92, 77, 63, 51 dan 39. ^1H NMR (60MHz, CDCl_3) : δ 3,8 (6H, s, OMe); 6,85 (2H, d, ArH); 7,8 (2H, s, ArH), 9,87 (1H, s, CHO). ν_{maks} : 3359, 3074, 3008, 2939, 2839, 2738, 1685, 1660, 1512, 1461, 1261, 1026, 763 cm^{-1} .

Sintesis 4-(4-metoksi-fenil)-3-buten-2-on

Sebanyak 0,04 mol (5,44 g) *p*-anisaldehida direaksikan dengan 0,11 mol aseton disertai penambahan NaOH 30 %. Selanjutnya diaduk dengan pengaduk magnet pada suhu kamar selama 2 jam. Kemudian ke dalam campuran ditambahkan H_2O dan asamkan dengan HCl 10 % hingga pH 1-2. Selanjutnya dua lapisan yang terbentuk dipisahkan dengan cara ekstraksi, lapisan organik dicuci dengan akuades dan dikeringkan dengan Na_2SO_4 anhidrous. Kristal yang diperoleh dimurnikan dengan rekristalisasi dengan menggunakan pelarut etanol. Kristal berwarna kuning yang diperoleh sebanyak 4,66 g, tl. $64-65^\circ\text{C}$ dengan rendemen 66,19 %. Hasil rekristalisasi dianalisis dengan GC-MS, spektrometer ^1H NMR dan FTIR., spektrum massa (EI) : m/z 176 (M^+), 161, 145, 133, 118, 77, 43. ^1H NMR (60MHz, CDCl_3) : δ 7,7 (3H, s, 2H Ar, 1H etilena), 6,3-7 (3H, s, 2 H Ar, 1H etilena), 3,8 (3H, d, CH_3), 2,3 (3H, s, CH_3). ν_{maks} : 3448, 2920,

2842, 1681, 1681, 1658, 1600, 1512, 1423, 1261, 1176, 1026, 987 cm^{-1} .

Uji Aktivitas 4-(metoksi-fenil)-3-buten-2-on sebagai Atraktan Lalat Buah

Perangkap lalat buah model Steiner sebanyak 6 buah disiapkan untuk uji aktivitas atraktan produk terhadap lalat buah. Setiap atraktan diteteskan pada kapas dan dipasang pada 3 perangkap steiner dan ditambahkan insektisida kontak sebanyak 0,3 mL. Masing-masing perangkap dipasang pada areal pekarangan yang terdapat tanaman mangga, jambu air, jambu biji, belimbing, sawo, nangka, dan rambutan di daerah Ngaglik Sleman. Pemasangan dua atraktan pada perangkap Steiner dilakukan secara bersamaan selama 14 jam (pukul 05.00 WIB s/d 19.00 WIB) dengan jarak 2 m antar perangkap, pemasangan diulang sebanyak 3 kali untuk masing-masing jenis atraktan. Lalat buah yang terperangkap dihitung jumlah populasinya untuk masing-masing spesies pada tiap-tiap jenis atraktan, kemudian dimasukkan ke dalam kotak kertas karton kecil berlabel yang di dalamnya telah diberi alas kertas tisu. Spesimen lalat buah tersebut selanjutnya diawetkan dengan cara di karding. Spesimen awetan lalat buah disimpan sementara di Laboratorium Entomologi Dasar sampai dilakukan identifikasi. Identifikasi dilakukan dengan cara diamati morfologi secara eksternal dan internal di bawah mikroskop serta dipotret ciri-ciri karakteristik penting masing-masing spesies.

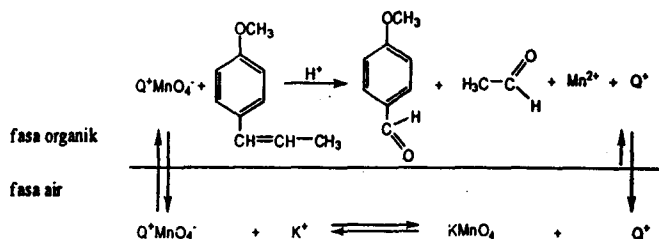
Pengamatan morfologi eksternal dilakukan dengan cara menghitung jumlah *bristle* pada bagian *mesonotum* dan *scutellum*, mengamati pola sayap dan keberadaan *vittae* pada *mesonotum*. Pengamatan morfologi internal dilakukan dengan cara bagian posterior abdomen lalat buah ditarik menggunakan pinset hingga keluar *aedeagus*nya kemudian diamati dan diukur panjangnya menggunakan mikrometer. Ciri-ciri morfologi internal dan eksternal dicocokkan dengan buku manual kunci identifikasi lalat buah [7-9], dan dua buah CD khusus identifikasi lalat buah yaitu CABI Dacini tahun 2000 dan LUCID Dorsalis Complex tahun 2000. Spesimen lalat buah yang telah diidentifikasi dideskripsi dan diberi label serta diletakkan pada kotak spesimen *voucher* dan disimpan di Museum Entomologi Jurusan Hama dan Penyakit Tumbuhan Fakultas Pertanian sebagai spesimen *voucher*. Spesimen *voucher* masing-masing spesies lalat buah yang tertangkap di foto dengan kamera mikroskop dan didokumentasikan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis *p*-anisaldehida dari anetol

Reaksi sintesis *p*-anisaldehida dari anetol merupakan reaksi oksidasi, yaitu perubahan gugus alkena pada gugus propenil pada anetol (1-metoksi-4-[1-

propenil] benzena) menjadi gugus aldehida pada *p*-anisaldehida. Oksidator pada reaksi ini adalah KMnO_4 , yang larut di dalam air, sedangkan anetol larut di dalam fasa organik yaitu diklorometana dan tidak larut di dalam air. Untuk itu digunakan KTF tween 80, agar kedua larutan dapat bercampur dan reaksi dapat berjalan lebih efektif. Tanpa penggunaan KTF, reaksi yang melibatkan dua reaktan yang larut pada fasa yang berbeda tidak dapat berjalan dengan efektif, karena kedua reaktan tidak dapat bercampur. Kalium permanganat yang larut di dalam air tidak akan dapat larut di dalam pelarut organik, yaitu diklorometana. Sedangkan anetol yang larut di dalam diklorometana tidak dapat larut di dalam air. Oleh karena itu reaksi tidak akan terjadi atau reaksi kurang efektif. Dengan adanya KTF tween 80, ion-ion permanganat dapat terdistribusi ke dalam fasa organik. Dengan demikian reaksi oksidasi dapat terjadi pada fasa organik dan pada daerah antar muka (*interlayer*) antara fasa organik dan fasa air. Reaksi oksidasi anetol menjadi *p*-anisaldehida yang terjadi pada fasa organik dan pada daerah antar muka tersebut menurut Wahyuningsih [5] adalah sebagai berikut:



KTF berfungsi memindahkan ion MnO_4^- yang terdapat pada fasa air ke dalam fasa organik. Dengan demikian reaksi dapat terjadi pada fasa organik maupun pada daerah muka. Q adalah ion amonium kuarternar.

Produk *p*-anisaldehida yang diperoleh dari reaksi oksidasi anetol dengan oksidator KMnO_4 dan KTF tween 80 adalah berupa: senyawa cair dengan warna kuning jernih, beroma khas *p*-anisaldehida sebanyak 2,6 mL, dengan berat 2,81 g. Rendemen hasil sebesar 89,00 %.

Sintesis 4-(4-metoksi-fenil)-3-buten-2-on

Sintesis 4-(4-metoksifenil)-3-buten-2-on atau anisalaseton dilakukan dengan mereaksikan 0,04 mol anisaldehida dengan 0,11 mol aseton. Aseton ditambahkan secara berlebih diharapkan mampu mencegah reaksi lanjutan yakni pembentukan dianisalaseton. Penelitian dilakukan dengan memasukkan 0,04 mol (5,44 g) *p*-anisaldehida ke dalam labu leher tiga yang telah dilengkapi pengaduk magnet, termometer dan pendingin bola. Selanjutnya ditambahkan 0,11 mol (6,38 g) aseton dan

ditambahkan 4 mL akuades. Penambahan air dalam reaksi ini mengacu pada metode Drake dan Allen [10] dimana dalam reaksi aldol kondensasi campuran dilakukan penambahan air, akan menghasilkan produk yang lebih baik dibanding metode Furniss (tanpa penambahan air) [11]. Selanjutnya ditambahkan bertetes-tetes 1 mL NaOH 10 % (b/v) dan diaduk pada suhu kamar ($T = 26-28\text{ }^{\circ}\text{C}$) selama 2 jam. Fungsi NaOH dalam reaksi ini adalah sebagai katalis yang berperan dalam mengambil H α pada aseton guna membentuk ion enolat (nukleofil). Selanjutnya nukleofil akan menyerang C=O karbonil pada gugus aldehida.

Pada saat penambahan NaOH ini terjadi perubahan warna larutan menjadi agak kekuningan. Perubahan warna larutan tersebut menandakan reaksi telah berlangsung. Selanjutnya ditambahkan akuades dan larutan diasamkan menggunakan HCl 10 %, sehingga terbentuk produk aldol. Penambahan HCl 10 % dilakukan sampai pH mencapai 1-2. Katalis asam ini akan menyebabkan terjadinya reaksi dehidrasi aldol. Selain itu juga berperan dalam menjaga molekul senyawa dalam bentuk enol pada saat terjadinya kesetimbangan keto-enol. Hasil reaksi berupa kristal berwarna kuning sebanyak 4,66 g, tl. $64-65^{\circ}\text{C}$ dengan rendemen 66,19 %.

Berdasarkan analisis GC-MS, FTIR dan ^1H NMR tersebut dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi *p*-anisaldehida dengan aseton pada suasana basa menghasilkan senyawa 4-(4-metoksi-fenil)-3-buten-2-on atau anisalaseton memiliki isomer *trans* yang ditunjukkan oleh adanya serapan pada 1685 dan 987 cm^{-1} . Struktur senyawa tersebut adalah.



Uji aktivitas senyawa sebagai atraktan

Hasil pengamatan menunjukkan bahwa atraktan yang mampu menarik lalat buah adalah ME sedangkan atraktan yang lain tidak. Data spesies lalat buah yang tertarik ME direkapitulasi pada Tabel 1.

Jumlah spesies *B. papayae* tertinggi pada hasil tangkapan dengan ME di seluruh tempat pemasangan perangkap. Hal ini menunjukkan bahwa populasi *B. papayae* di Yogyakarta sangat tinggi. Menurut White and Harris [9], *B. papayae* merupakan lalat buah yang bersifat polifag dan mampu menyerang berbagai jenis

Tabel 1 Hasil identifikasi lalat buah yang tertarik metil eugenol (Periode : November-Desember 2007)

Spesies lalat buah	Jumlah individu
<i>B. papayae</i>	215
<i>B. carambolae</i>	68
<i>B. umbrosa</i>	27
<i>B. abdolonginqua</i>	21

buah seperti mangga, pisang, cabai, belimbing, jambu biji, dan jambu air.

Perubahan konfigurasi *cis/trans* pada gugus *ena* atau *R/S* pada molekul kiral sangat berpengaruh terhadap sifat paraferomon serangga, hal ini dikarenakan antena serangga dalam hal ini lalat buah sangat stereo selektif. Hal tersebut dijelaskan oleh Right [12] yang meneliti mengenai sensitivitas antena serangga *Ips paraconfusus* jantan dan betina. Right menyimpulkan bahwa antena serangga *Ips paraconfusus* jantan dan betina sensitif terhadap senyawa feromonal tertentu yaitu (S)-(-)-ip-senol tetapi sangat tidak sensitif terhadap (R)-(+)-ip-senol. Senyawa hasil sintesis ternyata tidak mampu memikat lalat buah. Hal ini dimungkinkan karena tidak ada populasi lalat yang terpicat senyawa 4-(4-metoksifenil)-3-buten-2-on. Walaupun dari sisi struktur kimia senyawa tersebut mirip dengan 4-(4-hidroksifenil)-3-buten-2-on yang dapat memikat lalat jantan *B. cucurbitae*. Selain itu dimungkinkan pula adanya perbedaan gugus -OH pada 4-(4-hidroksifenil)-3-buten-2-on dengan gugus -OCH₃ posisi *para* pada molekul 4-(4-metoksifenil)-3-buten-2-on menyebabkan perubahan sifat secara signifikan walaupun pada gugus kedua senyawa memiliki isomer *trans*.

KESIMPULAN

Senyawa 4-(4-metoksi-fenil)-3-buten-2-on telah berhasil disintesis melalui kondensasi *p*-anisaldehida dengan aseton pada suasana basa (NaOH 30 %), dengan rendemen 66,19 %. Senyawa tersebut tidak terbukti dapat digunakan sebagai atraktan lalat buah, walaupun di sekitar lokasi penelitian ditemukan *B. papayae*, *B. carambolae*, *B. umbrosa* dan *B. Abdolonginqua* yang terpicat oleh ME.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Suratmanto, Ahmad Taufiq, dan Sudomo yang telah membantu secara teknis di lapangan. Dirjen Dikti yang memberikan dana penelitian hibah bersaing XV tahun I dengan nomor kontrak LPPM-UGM/520/2007.

DAFTAR PUSTAKA

- Asri, A., 2003, *Membuat Perangkap Lalat Buah*, Tabloid Sinar Tani, edisi 9 April 2003.
- Alfarini, P., 2003, *Produk Hortikultura Indonesia Terancam Ditolak Taiwan*, www.tempo.interaktif.com, diakses pada 25 Maret 2005.
- Shelly, T.E., Pahio, E., and Edu J., 2004, *J. Florida Entomologist*, 87(4), 481-48.
- Jacobson, M., Keiser, I., Harris, E.J., and Miyashita, H., 1976, *J. Agric. Food Chem.*, 24(2), 782-783.

5. Wahyuningsih, T. D., 1999, *Oksidasi Anetol dan Kajian Pengaruh Gugus Metoksi Turunan Benzaldehida terhadap Reaksi Kondensasi Benzoin dan Aldol Silang*, Tesis S2, Pascasarjana UGM, Yogyakarta.
6. McMurry, J. E., dan Eric E. S., , 2005, *Fundamentals of Organic Chemistry*, 5th edition.
7. Drew, R.A.I., 1989, *The Tropical Fruit Flies (Diptera: Tephritidae: Dacinae) of the Australasian and Oceanian Regions. Memoirs of the Queensland Museum. Volume 26, the Board. Brisbane. Australia.*
8. Drew, R.A.I. and Hancock D.L. 1994. *Bull. Entomol. Res.. Supplement.*, 2,1-68.
9. White, I.M. and M.M. Elson-Harris. 1992. *Fruit Flies of Economic Significance: Their Identification and Bionomics*. CAB International in association with ACIAR. Printed and Bound in the UK by Redwood Press Ltd. Melksham.
10. Drake, N.L., and Allen, P.Jr., 1923, *Organic Syntheses Coll*, 3, 17, <http://www.orgsyn.org/orgsyn/pdfs/CV1P0077.pdf> diakses 26 September 2007
11. Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Smith, P.W.G., and Tatchel, A. R., 1989, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, edisi 5, 1033, John Wiley & Sons, New York.
12. Light, D. M., 1983, *J. Chem. Ecology*, 9(5), 561-584.